

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EPD 4/9415



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 39 442.7  
**Anmeldestag:** 25. August 2003  
**Anmelder/Inhaber:** Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eV, 80636 München/DE  
**Bezeichnung:** Thermochrome Polymerfolie und Verfahren zu deren Herstellung  
**IPC:** C 08 J, B 32 B, B 29 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 24. Juni 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

Hintermeier

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Pfenning, Meinig & Partner GbR

Patentanwälte  
European Patent Attorneys  
European Trademark Attorneys  
Dipl.-Ing. J. Pfenning (~1994)  
Dipl.-Phys. K. H. Meinig (~1995)  
Dr.-Ing. A. Butenschön, München  
Dipl.-Ing. J. Bergmann\*, Berlin  
Dipl.-Chem. Dr. H. Reitzle, München  
Dipl.-Ing. U. Grambow, Dresden  
Dipl.-Phys. Dr. H. Gleiter, München  
Dr.-Ing. S. Golikowsky, Berlin  
\*auch Rechtsanwalt

80336 München, Mozartstraße 17  
Telefon: 089/530 93 36  
Telefax: 089/53 22 29  
e-mail: muc@pmp-patent.de

10719 Berlin, Joachimstaler Str. 10-12  
Telefon: 030/88 44 810  
Telefax: 030/88136 89  
e-mail: bln@pmp-patent.de

01217 Dresden, Gostritzer Str. 61-63  
Telefon: 03 51/87 18 160  
Telefax: 03 51/87 18 162  
e-mail: dd@pmp-patent.de

München  
25. August 2003  
039P 1010.

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT zur  
Förderung der angewandten  
Forschung e.V.  
Hansastraße 27c

80686 München

---

Thermochrome Polymerfolie und Verfahren zu deren  
Herstellung

---

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT...e.V.

039P 1010

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung einschichtiger thermochromer Polymerfolien mittels Extrusion, bei dem mindestens ein Farbstoff und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, wie Schmelzmittel und/oder Entwickler, einem Polymer zu Beginn des Extrusionsverfahrens zugemischt und zur thermochromen Polymerfolie extrudiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamid und/oder Acrylnitril-Butadien-Styren-Copolymer verwendet wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoffe Pyridiniumphenolatbetaine, Sulfophtaleinstrukturen, Reichardt-Farbstoffe, Triphenylmethan-Farbstoffe, Pyranine, Indikatorfarbstoffe oder Azofarbstoffe verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Schmelzmittel Octadecanol, Dodecanol, Hydroxycarbonsäuren und/oder 1-Hexadecanol verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Entwickler

10

B

15

20

D

25

30

2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon und/oder Gallussäuredodecylester eingesetzt wird.

5        6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff dem Polymer im Bestückungstrichter zugemischt wird.

10        7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff, das Polymer und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe in Form eines Masterbatches eingesetzt werden.

15        8. Thermochrome Polymerfolie herstellbar nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

20        9. Polymerfolie nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine reversible Farbschaltung in einem breiten Temperaturbereich von  $\Delta T$  von 1 bis 25°C erfolgt.

25        10. Polymerfolie nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine reversible Farbschaltung in einem engen Temperaturbereich von  $\Delta T$  von 1 bis 2°C erfolgt.

30        11. Polymerfolie nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbschaltung von einem veränderten Transluzenzverhalten begleitet wird.

12. Mehrschichtiges Folienverbundsystem enthaltend mindestens eine thermochrome Polymerfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 11 und mindestens eine weiteren Folie.

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT...e.V.  
039P 1010

Thermochrome Polymerfolie und Verfahren zu  
deren Herstellung

5 Die Erfindung betrifft eine thermochrome Polymerfolie sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Das Verfahren beruht darauf, dass die Polymerfolien mittels Extrusion durch Zumischung eines thermochromen Farbstoffes und ggf. weiterer Zusatzstoffe zu Beginn des Extrusionsverfahrens und anschließende Extrusion zur thermochromen Polymerfolie. Weiterhin betrifft die Erfindung ein mehrschichtiges Verbundsystem aus mindestens einer thermochromen Polymerfolie sowie mindestens einer weiteren Folie.

15 Thermochromie beinhaltet die Eigenschaft eines Materials in Abhängigkeit der Temperatur reversibel oder irreversibel seine Farbe zu ändern. Dies kann sowohl durch Änderung der Intensität und/oder des Wellenlängenmaximums erfolgen. Umfassend werden Beispiele und theoretische Hintergründe beschrieben in *Chromic Phe-*

nomena von Peter Bamfield (The Royal Society of Chemistry, 2001) oder in *Thermochromic Polymers* von A. Seebach und D. Löttsch (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc. 2003).

Die Anwendung für polymere Flachfolien bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polyesterderivaten oder einer Vielzahl von weiteren Polymeren und deren Kombinationen in Multischichten ist heutzutage in beinahe allen Lebensbereichen allgegenwärtig.

Polymere Materialien mit allgemeinen thermochromen Eigenschaften ist gemeinsam, dass sie generell einen thermisch induzierten Farb- oder Transparenzwechsel aufweisen. So wird in der WO 02/08821 der Farbwechsel mit gleichzeitiger Intensitätsabnahme beschrieben. Die EP 1 084 860 beansprucht die Schaltung des Farbeffektes, basierend auf einem Donator-Akzeptor-Farbstoffsysteem, mit mindestens zwei weiteren Komponenten. Die Änderung der Farbe erfolgt in breiten Temperaturbereichen wie zwischen -50°C bis 120°C oder -40°C bis 80°C. Das gesamte Farbstoffsysteem lässt sich wahlweise auch in Form von Mikrokapseln mit einem Durchmesser von ca. 50 µm in die Polymermatrix einfügen.

Die in der US 5,527,385 offengelegten Entwicklungen beinhalten zusätzlich organische Hydrazid-, Schwefel- oder Phosphorverbindungen, die beispielsweise die mangelnde Lichtstabilität verbessern sollen. Die thermische Stabilität wird hierbei negativ beeinflusst.

Die Herstellung polymerer thermochromer Werkstoffe mit Hilfe von Aufdrucken (Kaschieren) einer thermo-

chromen Farbe ist eine praxisnahe Lösung für einige Anforderungen und Wünsche der Verpackungsindustrie, löst jedoch nicht das gestellte Ziel. So werden gemäß der US 2002037421 Gläser mit einer Farbe zur Nutzung für den Sonnenschutz bedruckt oder entsprechend der US 4,121,010 Polymere mit einer thermochromen Farbe, bestehend aus Sulfaten, Sulfiden, Arsen, Wismut, Zink und anderen Metallen und deren Oxiden, überzogen. Hierdurch wird sowohl das Einsatzgebiet stark beschränkt als auch durch das erforderliche zusätzliche Coating (Printtechnik) eine preisreduzierende kontinuierliche Technologie verhindert. Ergänzend soll erwähnt werden, dass der Aufwand für eine Bedruckung oder Etikettierung oftmals in keinem Verhältnis zu den Herstellungskosten steht.

Die angeführten Lösungen in den genannten Patentschriften sind nicht geeignet, großflächige Polymerfolien mit thermochromen Eigenschaften herzustellen. Dies gilt auch für die in der EP 1 157 802 beschriebene Erfindung. Hier werden beim Extrusionsblasformen nur in Teilbereichen der Wandstärke eines Kunststoffbehältnisses thermochrome Pigmente beigemischt. Dies geschieht durch Beimischung eines reversiblen thermochromen Pigmentes in Form von streifenförmigen Einlagerungen. Die thermochromen Pigmente erfordern zudem zusätzliche thermostabile Pigmente und werden dem Extrudat vor Austritt aus dem Extrusionskopf zugegeben oder aufgegeben. Eine Durchmischung von thermochromen Material und polymeren Trägermaterial ist dementsprechend nicht möglich und wird auch nicht angestrebt.

Vorzugsweise werden thermochrome Pigmente verwendet, die bei definierter Temperatureinwirkung verblassen und im Handel verfügbar sind. Bekannterweise werden

die Pigmente in der Extrudertechnologie in Form von Masterbatches zugefügt. Es ist jedoch seit vielen Jahren bekannt, dass Masterbatches basierend auf mikroverkapselten Flüssigkeiten, z.B. eingesetzt in thermochromen Tinten, oder auf flüssigkristallinen Komponenten, z.B. verwendet in Lacken oder Folien als Wärmesensoren, keine ausreichende mechanische Stabilität besitzen für den Einsatz in der Extrudertechnologie, wo die Polymerschmelze außerordentlichen mechanischen Anforderungen bei gleichzeitiger erhöhter Temperatur beim Durchlaufen der Extruderschnecke ausgesetzt ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, eine völlig neuartige Polymerfolie zu schaffen, die über die gesamte Folie gleichmäßig verteilte immanente thermochrome Eigenschaften besitzt.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren zur Herstellung einschichtiger thermochromer Polymerfolien mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch die thermochrome Polymerfolie mit den Merkmalen des Anspruchs 8 gelöst. In Anspruch 12 wird ein mehrschichtiges Folienverbundsystem basierend auf einer erfindungsgemäßen thermochromen Polymerfolie beansprucht. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfnungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst, indem bereits zu Beginn des Extrusionsverfahren, d.h. vor Durchlaufen der Extruderschnecke, ergänzend ein Polymermaterial zugesetzt wird, das thermochrome Eigenschaften besitzt und gleichzeitig thermostabil und resistent gegen die beträchtlich wirkenden mechanischen Scherkräfte im Schneckenverlauf beim Aufschmelzen des Masterbatches ist.

Vorzugsweise basieren die Farbstoffe auf Grundstrukturen von Triphenylmethanfarbstoffen, Pyridiniumphenolatbetainen, Sulfophptaleinstrukturen, Reichhardt-Farbstoffe, Thyranine, Indikatorfarbstoffe, Azo-farbstoffe oder Fluranfarbstoffe, wie z.B. 2-Chlor-6-Diethylamino-3-Methylfluran.

Als Polymere werden vorzugsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamid und/oder Acrylnitril-Butadiin-Styren-Copolymer verwendet werden. Ebenso ist es aber möglich, alle bei Extrusionsverfahren gegenwärtig eingesetzten Polymere zu verwenden.

Als Schmelzmittel werden bevorzugt Octadecanol, Dodecanol, Hydroxycarbonsäuren und/oder 1-Hexadecanol verwendet. Als Entwickler kommen vorzugsweise 2,2'-bis(4-Hydroxyphenyl)propan, 2,2'-bis(4-Hydroxyphenyl)sulfon und Gallussäuredodecylester in Frage.

Die drei Komponenten werden bei vorzugsweise im Gewichtsverhältnis Farbstoff:Schmelzmittel:Entwickler = 1:94:5 eingesetzt.

Dieses Verfahren und die geeignete Ausführungsform der Extruderschnecke garantieren die erforderliche optimale homogene Verteilung des thermochromen Materials in der Polymerfolie. Vorzugsweise existiert dabei kein Konzentrationsgradient des thermochromen Materials in der resultierenden Folie, so dass die temperaturgesteuerte Farbe keine materialbezogene, singuläre Eigenschaft der Folie ist. Die Polymerfolie ist immanent thermochrom. Die thermochromen Eigenschaften sind nicht auf Teilbereiche beschränkt. Dies gilt ausdrücklich auch für diese Eigenschaft mit Bezug auf den Querschnitt.

Die Auswahl der verwendeten Polymermaterialien ist nur technologisch begrenzt. Alle gegenwärtig im Extrusionsverfahren eingesetzten Polymere können verwendet werden. Das thermochrome Pigment basierend auf einem polymeren Material, kann auch ohne weitere Polymerzusätze wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen oder Polyester, also als Einzelkomponente zur Herstellung einer thermochromen Folie verwendet werden. Als Schmelzmittel und Entwickler für die thermochromen Effekte in Zusammenwirkung mit den Pigmenten können erfundungsgemäß alle Stoffe eingesetzt werden, die diese Funktion erfüllen und die während der Extrusion weder thermisch, mechanisch oder chemisch zerstört werden. Kombinationen von Pigmenten, Schmelzmitteln und Entwicklern sind möglich.

Die Wahl des Polymeren und seine Molmasse beeinflussen die resultierenden thermochromen Eigenschaften der Folie ebenso wie die Molekülstruktur des organischen oder anorganischen Pigmentes und der gegebenenfalls eingesetzten Entwickler und Schmelzmittel. Die spezifische Struktur-Eigenschaftsbeziehung der verwendeten Pigmente, Schmelzmittel, Entwickler und des Polymers bestimmten entscheidend den Temperaturbereich der Farbübergänge.

Es ist für den Fachmann ersichtlich, dass einerseits die Technologieparameter wie die jeweilige Temperatur im Schneckengehäuse, in der Düse, auf der Oberfläche der Chill-Roll sowie die Durchflussgeschwindigkeit im Extruder und die Abzugsgeschwindigkeiten der Chill-Roll und Wickelrolle, andererseits aber auch die spezifischen Materialeigenschaften des Polymers und der thermochromen Pigmente aufeinander optimal abgestimmt sein müssen.

Die thermochrome Monofolie mit einer beliebigen Schichtdicke kann zur Modifizierung mit ergänzenden Eigenschaften mit einer weiteren Folie oder auch mit mehreren Folien kombiniert werden. Multischichten der allgemeinen Anordnung wie beispielsweise ABA oder ABC-BA lassen sich fertigen. Hierbei können die einzelnen Folien die konventionelle Funktion einer Schutz- oder Sperrsicht haben. Sie können aber auch zur Herstellung weiterer temperaturgesteuerter Farbeffekte thermochrome oder nicht thermochrome Pigmente organischer oder anorganischer Art besitzen. Entsprechend der additiven oder subtraktiven Farbgestaltung lassen sich die unterschiedlichsten Farbschaltungen in vorher determinierten Temperaturbereichen erzielen. Die Farbschaltungen können über einen breiten Temperaturbereich von  $\Delta T$  1-25°C erfolgen. Vorzugsweise erfolgt der Schalteffekt in eng gehaltenen Temperaturbereichen von  $\Delta T$  1-2°C. Schaltungen sind auch im Arbeitsbereich von über 80°C möglich, was insbesondere durch die geeignete Wahl des Schmelzmittels oder deren Kombination ermöglicht wird. Die temperaturinduzierte Änderung der Intensität und des Wellenlängenmaximums kann durch zusätzliche Transluzenzeffekte ergänzt werden.

Erfnungsgemäß wird ebenso ein mehrschichtiges Folienverbundsystem bereitgestellt, das mindestens eine thermochrome Polymerfolie, wie sie oben beschrieben ist und mindestens eine weitere Folie enthält. Als weitere Folie kommen hier sämtliche im Stand der Technik bekannten Folie in Frage, die für die Extrusion geeignet sind.

Anhand der folgenden Figur und der Beispiele soll die Erfindung näher beschrieben werden.

Die Figur zeigt die schematische Darstellung eines aus dem Stand der Technik bekannten Extruders. Dieser Extruder weist eine Extruderschnecke (a) auf, an der ein Bestückungstrichter (m) angeordnet ist. Über diesen Bestückungstrichter kann die Zumischung des thermochromen Farbstoffes erfolgen. Nach dem Stand der Technik erfolgen dagegen bisher Zumischungen erst über den Feedblock mit Düse (c) kurz vor Verlassen des Extruders. Die extrudierten Folien werden im Anschluss über eine Kühlwalze (e) geleitet und schließlich über die Aufwicklung (g) zu einer Rolle aufgerollt.

Beispiel 1:

Erfindungsgemäß kann eine thermochrome Polymerfolie nach folgenden Flachfolienextrusionsverfahren hergestellt werden. Der Extrusionstrichter wird bestückt mit einem Gemisch von Polyethylen (PE-LD) und einem blauen thermochromen Pigment, welches thermisch und mechanisch stabil ist. Das Mischungsverhältnis in Gew% ist 94:6. Die Heizzonen des Extruders sind wie folgt: Zone 1 mit 175°C, Zone 2 mit 186°C und die Zonen 3, 4 und 5 mit je 194°C. Die Temperaturen am Feedblock und an der Düse 1, 2 und 3 betragen 228°C. Die Schnecken-drehzahl beträgt 68 U/min. Das Polymer wird nach mehreren Minuten Verweilzeit im Extruder von der Chill-Roll mit einer Geschwindigkeit von 6,3 m/min aufgenommen bei einer Temperatur von 52 °C. Beim Aufwickeln wird die Geschwindigkeit der Folie konstant gehalten. Im Ergebnis wird eine bei Raumtemperatur blaue thermochrome Folie erhalten mit einer Schichtdicke von 39 µm, die im Temperaturbereich von 38°C – 40°C reversibel von Blau nach Farblos schaltet. Die Folie ist in ihrer Gesamtheit immanent thermochrom.

**Beispiel 2:**

Erfindungsgemäß kann eine Multischicht mit thermochromen Eigenschaften nach folgendem Flachfolien-  
5 Extrusionsverfahren hergestellt werden. Der Extrusionstrichter des Extruders C wird bestückt mit einem Gemisch aus Polyethylen (PE-LD) und einem roten thermochromen Pigment, welches thermisch und mechanisch  
10 stabil ist. Das Mischungsverhältnis in Gew.% ist 86:14. Der Extruder A für die Schutzschicht wird ebenfalls mit PE-LD bestückt. Extruder B, verantwortlich für die Trennschicht, wird mit Polypropylen gefüllt. Die Heizzonen des Extruders C betragen 180°C, 190°C,  
15 195°C, 195°C und 195°C für die Zonen 1 bis 5. Am Feedblock und an der Düse betragen die Temperaturen 236°C. Die Drehzahl der Schnecke wird mit 58 U/min eingestellt. Am Extruder B sind die Temperaturen für die Zonen 1 bis 4 mit 200°C, 210°C, 220°C und 220°C  
20 festgelegt. Die Schnecke läuft mit 34 U/min. Für Extruder A beträgt die Temperatur für die erste Heizzone 182°C und für die Zonen 2 bis 5 jeweils 190°C und die Schnecke läuft mit 68 U/min. Die Chill-Roll arbeitet mit 6.0 m/min bei 55°C. Im Ergebnis wird eine bei Raumtemperatur rote thermochrome ABCBA-Folie erhalten mit einer Schichtdicke von 135 µm. Die thermochrome Schicht ist hierbei 45 µm dick. Die beiden Trennschichten sind jeweils 20 µm und die beiden äußeren Schutzschichten 25 µm dick. Die Polymerfolie schaltet  
25 reversibel im Temperaturbereich von 83°C - 85°C von Rot nach Farblos.

Die in den Beispielen angeführten technologischen Parameter, wie die Temperaturen in den Heizzonen, der Chill-Roll, die Drehzahl in U/min der Schnecken, die Abzugsgeschwindigkeit der Chill-Roll in m/min und die  
35

Aufwickelgeschwindigkeit lassen sich, wie für den Fachmann sofort erkennbar, in vielfältiger Art und Weise variieren und kombinieren.

## Figur

